專 報 第四號　　民國三十六年十二月

栲皮單寧精之亞硫酸化對其鞣性化學影響之研究

先 本 勇 吉

臺 灣 省 農 業 試 驗 所
臺 灣 省 臺 北 市

Technical Bulletin No. 4 December 1947.

Ueber den Einfluss der Sulfitierung auf die gerbereichemischen Eigenschaften des Mangrovenextraktes

Von

Yuukiti Sakimoto

Published by

Taiwan Agricultural Research Institute

Taipeh, Taiwan, China.

目　　次

Ⅰ. 緒　　言 ………… 1
Ⅱ. 試料及研究方法 ………… 1
　(一) 供試材料 ………… 1
　(二) 亜硫酸化之條件 ………… 2
　(三) 試驗方法 ………… 3
Ⅲ. 實驗結果 ………… 5
　(一) 單寧含量之變化 ………… 5
　(二) 各種形態硫黃之分佈情形 ………… 6
　(三) 糖分之變化 ………… 7
　(四) 單寧膠質之鹽析性 ………… 8
　(五) 亜硫酸化後 pH 値之變化 ………… 9
　(六) 單寧對於生皮之浸透速度 ………… 10
Ⅳ. 討　　論 ………… 11
　(一) 亜硫酸化對於單寧含量之變化 ………… 11
　(二) 各種形態硫黃之分布情形 ………… 12
　(三) 單寧精含糖量之增減 ………… 13
　(四) 單寧膠質之鹽析性 ………… 13
　(五) pH 値之變化 ………… 14
　(六) 單寧對於生皮之浸透速度 ………… 14
Ⅴ. 結　　論 ………… 14
參考文献 ………… 15
德文摘要 (Zusammenfassung) ………… 16

栲皮單寧精之亞硫酸化對其鞣性化學影響之研究

先 本 勇 吉

I. 緒 言

以亞硫酸鹽類處理單寧浸出物之方法，自古即有應用，但其處理目的各異。1876 年 FOLEY 氏[1] 以貯藏及脫色為目的，曾在單寧浸出液中，加用亞硫酸鹽。又在 1897 年 LEPETIT 氏等[3] 因 Quebracho 所含單寧爲縮合型單寧，能生成難溶性之 Phlobaphene 單寧，爲使此難溶性物質易於溶化，而加用亞硫酸鹽類處理之，試驗成功，即爲今日普通一般應用之亞硫酸化 Quebracho 單寧精。

普通對於 Quebracho 單寧精亞硫酸化之研究，有兩個要點：（一）即單寧亞硫酸化過程中，其分子構造的變化。（二）爲單寧亞硫酸化後，膠質化學乃至鞣性化學性質等變化之研究。單寧之化學構造非常複雜，至今未能十分明瞭，故對於單寧分子構造之變化，此第一個要點之研究亦感困難。一般以爲亞硫酸化時，可將磺酸基（$-SO_3H$）導入單寧分子中，使不溶性單寧變爲可溶性。第二個研究要點，可以 1924 年 STIASNG 及 ORTH 二氏[6] 爲代表，彼等以爲 Quebracho 單寧精亞硫酸化能使單寧膠質粒子微細化及分散度增高，即單寧膠質起破壞。其結論謂：當亞硫酸程度較弱時，可使“紅色固體單寧”（Phlobaphene）溶解及鞣皮有效成分增加，並使單寧分解生成非單寧。若亞硫酸化程度强時，亦可使膠質粒子微細化及產生非單寧成分，但使與皮結合之不可逆性單寧量減少，其他對於膠質（Gelatin）沉澱性，蟻醛與鹽酸液之作用；溴溶液之沉澱性及乙基乙醋（Ethyl acetate）之溶解度等反應皆變微弱。

上述爲關於 Quebracho 單寧精亞硫酸化之研究。

栲樹單寧精（Mangrovenextrakt），爲自栲樹皮提練而成者，栲樹種類頗多，所含單寧種類亦頗複雜，其亞硫酸化之各過程，尚不甚明瞭，關於亞硫酸化效果之報告論文，尤爲缺少。

作者就亞硫酸化栲樹單寧精，對其鞣性化學的影響加以研究。以不同種類之亞硫酸鹽，不同之藥量及反應溫度處理之，而比較其單寧含量之高低，硫黃之分佈狀態，含糖量之變化，鹽析性之影響，pH 值之變化及單寧對於生皮之浸透速度等，以推論亞硫酸化之效果。

本研究蒙日本北海道帝國大學農學博士里正義先生及本所磯永吉博士之指導，並得國立臺灣大學教授三宅捷博士校閱，特在此表示深厚謝忱。

本文由朱維和技士自日文譯成，譯後得國立臺灣大學陳振鐸教授，三宅捷博士及本所鄭謀平技正之校正，併致謝意。

II. 試材及研究方法

(一) 供試材料

栲樹（Mangrove）樹皮產地及樹種皆不明，縱橫大約 4 cm，厚 1 cm，其成分分析如下：水分 13.34%，單寧 28.04%，非單寧 13.73%，不溶成分 44.89%.

將此樹皮粉碎後，用普通自來水，在 85°—90°C 抽出，抽出液在二重鍋中加熱至 90°C，濃縮成固體單寧精。其組成分析如下：水分 10.57%，單寧 63 69%，非單寧 19.81%，不溶成分 5.93%。

尙有供對照試驗用之普通不溶性 Quebracho 單寧精，亞硫酸化 Quebracho 單寧精，及本研究室自製單寧精 Mng B 等三種。

(二) 亞硫酸化之條件

亞硫酸化之條件，如下表所載：

第一表 亞硫酸化之條件*

試驗號數	單寧精乾物量 (g)	亞硫酸鹽種類	亞硫酸鹽用量 (g)	有效 SO_2 量 (g)	溫度 °C	氣壓 kg/cm²
I₁	50.00	Na_2SO_3	0.6105	0.2519	100**	0
I₂	50.00	Na_2SO_3	1.2210	0.5038	100	0
I₃	50.00	Na_2SO_3	1.8315	0.7557	100	0
I₄	50.00	Na_2SO_3	2.4420	1.0076	100	0
II₁	100.00	Na_2SO_3	1.2210	0.5038	110	1.5
II₂	100.00	Na_2SO_3	2.4420	1.0076	110	1.5
II₃	100.00	Na_2SO_3	3.6630	1.5114	110	1.5
II₄	100.00	Na_2SO_3	4.8840	1.9703	110	1.5
III₁	29.09	Na_2SO_3	0.3552	0.1467	122	1.8
III₂	29.09	Na_2SO_3	0.7104	0.2931	122	1.8
III₃	29.09	Na_2SO_3	1.0656	0.4377	122	1.8
III₄	29.09	Na_2SO_3	1.4208	0.5862	122	1.8
IV₁	100.00	Na_2SO_3	1.2210	0.5038	134	2.6
IV₂	100.00	Na_2SO_3	2.4420	1.0076	134	2.6
IV₃	100.00	Na_2SO_3	3.6630	1.5114	134	2.6
IV₄	100.00	Na_2SO_3	4.8840	1.9703	134	2.6
V₁	50.00	Na_2SO_3	0.6105	0.2519	145	3.9
V₂	50.00	Na_2SO_3	1.2210	0.5038	145	3.9
V₃	50.00	Na_2SO_3	1.8315	0.7557	145	3.9
V₄	50.00	Na_2SO_3	2.4420	1.0076	145	3.9
VI₁	50.00	Na_2SO_3	0.6105	0.2519	152	4.8
VI₂	50.00	Na_2SO_3	1.2210	0.5038	152	4.8
VI₃	50.00	Na_2SO_3	1.8315	0.7557	152	4.8
VI₄	50.00	Na_2SO_3	2.4420	1.0076	152	4.8
VII₁	100.00	Na_2SO_3	1.2210	0.5038	160	6.0
VII₂	100.00	Na_2SO_3	2.4420	1.0076	160	6.0
VII₃	100.00	Na_2SO_3	3.6630	1.5114	160	6.0
VII₄	10.000	Na_2SO_3	4.8840	1.9703	160	6.0

試驗號數	單寧精乾物量 (g)	亞硫酸鹽種類	亞硫酸鹽用量 (g)	有效 SO_2 量 (g)	溫度 °C	氣壓 kg/cm^2
Ⅷ₁	100.00	Na_2SO_3 $NaHSO_3$	0.6105 0.5000	0.5251	134	2.16
Ⅷ₂	100.00	Na_2SO_3 $NaHSO_3$	1.2210 1.0000	1.0502	”	”
Ⅷ₃	100.00	Na_2SO_3 $NaHSO_3$	1.8315 1.5000	1.5753	”	”
Ⅷ₄	100.00	Na_2SO_3 $NaHSO_3$	2.4420 2.0000	2.1004	”	”
Ⅸ₁	100.00	$NaHSO_3$	1.0000	0.5464	”	”
Ⅸ₂	100.00	”	2.0000	1.0928	”	”
Ⅸ₃	100.00	”	3.0000	1.6392	”	”
Ⅸ₄	100.00	”	4.0000	2.1856	”	”
Mng B'	29.09	—	—	—	122	1.8

* 所有處理皆在高壓釜中蒸煮 2.5 小時。

** 在普通常壓下蒸煮，加用逆流冷却器裝置。

(三) 試驗方法

1. 單寧成分之定量

單寧之定量係依照 1928 年第三次國際會議公決之單寧定量法[10]，以單寧乾物量計算各種成分之百分率。定量所使用之皮粉，作者用新鮮猪皮製成[14]，其成分分析結果[11]，爲水分 15.75%，可溶解物 1.53%，灰分 0.80%，鹼性物（灰分中之 CaO）0.13%，pH 值 6.7.

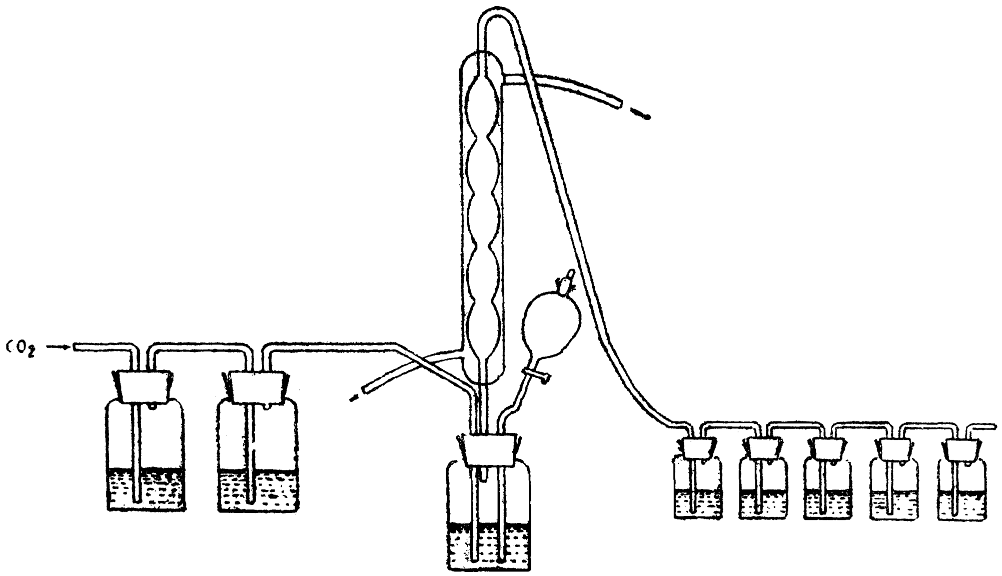
2. 各種形態硫黃之測定：

單寧精受亞硫酸鹽處理後，其硫黃之分佈狀態，有游離亞硫酸，亞硫酸鹽（不發生反應者，或反應結合極爲輕微者），硫酸鹽，及與單寧精結合之硫黃等四種形態。其定量方法如下：—

(A) 遊離亞硫酸之定量 取相當於無水物 5g 之單寧精，溶於 100c.c 水中，置於如第一圖

〔圖一〕 硫黃定量裝置

Abb. 1. Apparat für Befreiung und Absorption



裝置之燒瓶中，通入 CO_2 氣體加熱蒸餾，另以 N/10 I_2 溶液 5c.c. 加水 20c.c 稀釋，分盛於 3 個吸收瓶中，另備 2 個吸收瓶置清水及澱粉試液連接於碘液之後，以防 I_2 之損失。蒸餾一小時，倒出吸收瓶中之碘液，用 N/50 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定剩餘 I_2 之量，即可算出因遊離 SO_2 消費去 I_2 之量。由其對應 N/50 $Na_2S_2O_3$ c.c. 數乘以 0.00064 即可算出遊離 SO_2 之量。

(B) 亞硫酸鹽定量 遊離亞硫酸定量後，將殘液加適量之鹽酸，使 pH 值在 2.8–3.2 左右。再以上述方法蒸餾，以計算 SO_2 之百分率。

(C) 硫酸鹽之定量 亞硫酸鹽定量後之殘液，加 30% HCHO 溶液 15c.c. 及 20% HCl 液 5c.c., 改用逆流冷却器，煮沸一小時，吸引濾過，濾液加入 $BaCl_2$ 温液，秤量其所產生 $BaSO_4$ 之量，即可算出 SO_2 之百分率。

(D) 與單寧精結合之硫黃量 取相當於無水物 0.5g 之單寧精，加濃硝酸 5c.c. 及 KNO_3 0.5g 於水鍋中蒸發乾燥，以適量水分溶解之，加入 $BaCl_2$ 温液，秤量其所產生 $BaSO_4$ 量，即可算出單寧精中全硫黃之含量百分率，由此減去遊離亞硫酸，亞硫酸鹽及硫酸鹽之總和，即得單寧精內單寧及非單寧結合硫黃量之百分率。

3. 糖分之定量

單寧精糖分之定量法如下：

(A) 還原性糖分之定量 取單寧成分定量分析用試液（含單寧 0.4% 溶液）加入醋酸鉛飽和液，除去單寧後，加用 Na_2SO_4 溶液，除去鉛分。然後按照常法用 Fehling 氏液還原之，秤量其產生之 Cu_2O 量，於 Munson 及 Walker 表中查出 d-glucose 量，求其百分率。

(B) 全糖分之定量 上述除去單寧及鉛之溶液，加濃鹽酸，用逆流冷却器煮沸 40 分鐘後，加 Na_2CO_3 中和至微酸性，再以上述之 Fehling 氏液還原之，秤量 Cu_2O, 即可求出全糖分之百分率。

4. 單寧膠質鹽析性之測定

含定量單寧之試液三杯各 100c.c. 分別加乾燥之 NaCl 11, 22, 23g, 使起鹽析作用，定其不鹽析單寧量，即可算出鹽析之單寧量。不鹽析單寧之定量方法，爲先根據第三次國際會議公決之單寧定量法測定單寧含量，並試其對於 0.05% $KMnO_4$ 之消費滴定數；後將鹽析濾液，以風乾皮粉除去單寧分，再試其 0.05% $KMnO_4$ 之滴定數，由此可得不鹽析單寧相當於 0.05% $KMnO_4$ 滴定數，即可由單寧含量與 0.05% $KMnO_4$ 滴定數比例之關係，而求出不鹽析單寧量。滴定時，取單寧液及已除去單寧液各 5c.c. 各加 0.5% Indigocarmine（日本武田製最純試藥）及 5% 硫酸混合溶液 5c.c. 再加自來水 800c.c. 稀釋之，然後用 0.05% $KMnO_4$ 滴定。

5. pH 值之測定

pH 值之測定，爲應用銻及甘汞所製成之電極 pH 測定器，以 20°C 之 pH 值爲標準，若温度高或低則加以補正值。測定之單寧溶液有 4, 2, 1, 0.5% 四種。

6. 單寧對生皮浸透速度之測定

供試驗之生皮爲將猪皮用同一石灰乳浸漬 8 日，脫毛去肉而成之裸皮 (Pelt), 厚 3 mm, 長

10cm，寬 2cm；此等皮片皆取於背部及臀部一定位置。更將皮片用 3% NH_4Cl 脫灰製成。測定時，先製備 4% 單寧溶液 100c.c. 及 0.5% 液 800c.c. 將皮片浸於液中，浸漬時間分為 1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 24, 48, 72, 96, 120 小時各組。達到規定時間，將皮片取出，在距長方形一端 0.5cm 處切斷，用蒸餾水充分洗滌後，再用 3% $K_2Cr_2O_7$ 溶液浸 5 分鐘。其已為單寧浸透之部分，呈黑褐色。再順序用 80, 95, 98% 酒精脫水，當皮片尚在濕潤狀態時，夾於蓪草中，用銳利之剃刀切成厚 0.3mm 之切片三片，置於玻片上，待酒精蒸發乾燥，用加拿大膠封於玻片上，即可置顯微鏡下檢視其自銀面下黑褐色部分之深度而求其三切片之平均測定值。顯微鏡之放大率為 20 倍，每一測微尺單位等於 0.04545mm.

III. 實 驗 結 果

(一) 單寧含量之變化

就前述各種條件所製得亞硫酸化單寧精，分析其單寧成分，列於第二表中。其中第 VII_1 至第 VII_4 組亞硫酸化後，成泥板狀乃至焦狀不溶性固體，故不能施行單寧之定量。

第二表 各種亞硫酸化單寧精乾物之單寧成分

試驗號數	單寧 %	非單寧 %	不溶成分 %
mng A	71.22	22.15	6.63
I_1	74.87	23.00	2.13
I_2	74.21	24.48	1.31
I_3	67.69	27.44	4.87
I_4	70.55	26.36	3.08
II_1	72.82	22.85	4.33
II_2	72.56	25.41	2.03
II_3	71.80	25.90	2.30
II_4	69.55	27.21	3.24
III_1	71.71	22.26	6.03
III_2	72.59	24.54	2.87
III_3	71.39	24.35	4.26
III_4	65.72	25.08	9.20
IV_1	72.48	23.12	4.40
IV_2	72.65	23.62	3.73
IV_3	72.34	25.01	2.65
IV_4	71.17	26.65	2.17
V_1	62.60	23.19	14.21
V_2	69.42	26.20	4.38
V_3	69.64	26.40	3.96
V_4	69.22	27.87	2.91

試驗號數	單寧 %	非單寧 %	不溶成分 %
Ⅵ₁	47.92	25.44	26.64
Ⅵ₂	58.05	28.35	13.60
Ⅵ₃	59.74	34.21	6.05
Ⅵ₄	61.37	33.93	4.68
Ⅶ₁～Ⅶ₂*成不溶性固體無法分析			
Ⅷ₁	71.31	23.76	4.93
Ⅷ₂	74.49	22.58	2.93
Ⅷ₃	73.38	23.64	2.97
Ⅷ₄	72.51	24.44	3.05
Ⅸ₁	68.63	23.20	8.17
Ⅸ₂	71.58	23.20	5.22
Ⅸ₃	71.98	24.58	3.44
Ⅸ₄	70.84	25.07	4.09
普通 Quebracho 單寧精	60.09	13.15	26.76
亞硫酸化 Quebracho	78.01	19.35	2.64
Mng B	72.08	19.63	8.29
Mng B'	64.75	21.61	13.63

（二） 各種形態硫黃之分布情形

本試驗所使用之 Na_2SO_3，含有效 SO_2 41.26%，$NaHSO_3$ 含有效 SO_2 54.64%。在各處理中，就無水亞硫酸鹽類之加用量對於單寧精乾物量之比例，可計算其亞硫酸化單寧精中理論上 SO_2 之總量。第 Ⅶ₁ 至 Ⅶ₄ 組試驗結果成不溶性固體，無法分析。玆將硫黃定量分析結果列於第三表中：

第三表　亞硫酸化單寧精之 SO_2 分佈狀態

實驗號數	全硫黃之 SO_2		遊離 SO_2 %	亞硫酸鹽 SO_2 %	硫酸鹽 SO_2 %	無機結合 SO_2 及遊離 SO_2 %	與單寧精結合之 SO_2
	理論值 %	實測值 %					
mng A	0	0.28	0.02	0.02	0.14	0.18	0.10
Ⅰ₁	0.50	0.56	0.05	0.03	0.37	0.45	0.11
Ⅰ₂	0.98	1.18	0.06	0.07	0.50	0.63	0.55
Ⅰ₃	1.46	1.66	0.08	0.09	0.64	0.81	0.85
Ⅰ₄	1.92	2.15	0.01	0.11	0.76	0.88	1.27
Ⅱ₁	0.50	0.84	0.14	0.11	0.36	0.61	0.23
Ⅱ₂	0.98	1.23	0.13	0.10	0.43	0.66	0.57
Ⅱ₃	1.46	1.56	0.13	0.10	0.50	0.73	0.83
Ⅱ₄	1.88	2.06	0.11	0.09	0.59	0.79	1.27

實驗號數	全硫黃之 SO_2		遊離 SO_2 %	亞硫酸鹽 SO_2 %	硫酸鹽 SO_2 %	無機結合 SO_2 及遊離 SO_2 %	與單寧精結合之 SO_2
	理論值 %	實測值 %					
III_1	0.50	0.64	0.06	0.08	0.34	0.48	0.56
III_2	0.98	1.19	0.07	0.10	0.41	0.58	0.61
III_3	1.46	1.77	0.09	0.06	0.54	0.69	1.08
III_4	1.92	2.39	0.09	0·10	0.62	0.81	1.58
IV_1	0.50	0.75	0.06	0.06	0.33	0.45	0.30
IV_2	0.98	1.14	0.07	0.05	0.42	0.54	0.60
IV_3	1.46	1.46	0.08	0.08	0.53	0.69	0.77
IV_4	1.92	1.94	0.08	0.07	0.64	0.79	1.15
V_1	0.50	0.82	0.07	0.07	0.33	0.47	0.35
V_2	0.98	1.14	0.07	0.05	0.42	0.54	0.60
V_3	1.46	1·46	0.08	0.08	0.53	0.69	0.77
V_4	1.92	1.94	0.08	0.07	0.64	0.79	1.15
VI_1	0.50	0.90	0.07	0.05	0.34	0.46	0.44
VI_2	0.98	1.37	0.05	0.04	0.43	0.52	0.85
VI_3	1.46	1.81	0.05	0.05	0.51	0.61	1.20
VI_4	1.92	2.26	0.05	0.04	0.59	0.68	1.58
$VIII_1$	0.52	0.75	0·08	0.09	0.32	0.49	0.26
$VIII_2$	1.04	1.26	0.08	0.07	0.36	0.51	0.75
$VIII_3$	1.53	1.77	0.09	0.06	0.42	8.57	1.20
$VIII_4$	2.01	2.08	0.08	0.07	0.55	0.70	1.38
IX_1	0.54	0.53	0.09	0.07	0.31	0·47	0.06
IX_2	1.07	1.01	0.04	0.08	0.37	0.49	0·52
IX_3	1.60	1.24	0.04	0.06	0.42	0.52	0.72
IX_4	2.10	1.67	0.04	0·08	0.44	0.56	1.11
普通 Quebracho	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
亞硫酸化 Quebracho	—	1.95	0.08	0.11	0.58	0.57	1.38
Mng B	—	0.34	0.02	0.01	0·20	0.23	0.11
Mng B'	—	0.31	0.06	0.04	0.21	0.31	0.00

(三) 糖分之變化

糖分含量之分析結果，列於第四表中：

第四表　亞硫酸化對於含糖分之影響

試驗號數	還原糖 (d-glucose) %	全糖分 (d-glucose) %	試驗號數	還原糖 (d-glucose) %	全糖分 (d-glucose) %
Mng A	1.87	3.10			
I_1	2.84	4.10	I_3	2.65	4.04
I_2	3.58	4.75	I_4	2.50	4.24

試驗號數	還原糖 (d-glucose) %	全糖分 (d-glucose) %	試驗號數	還原糖 (d-glucose) %	全糖分 (d-glucose) %
II_1	3.00	3.81	VI_1	2.60	2.78
II_2	3.67	4.41	VI_2	2.24	2.35
II_3	3.69	4.20	VI_3	2.23	2.35
II_4	3.37	3.77	VI_4	1.76	2.11
III_1	2.75	3.05	$VIII_1$	3.78	4.21
III_2	2.09	3.24	$VIII_2$	4.48	6.04
III_3	2.33	3.04	$VIII_3$	3.94	5.42
III_4	2 26	4.00	$VIII_4$	3.60	4.05
IV_1	2.82	3.09	IX_1	5.95	7.92
IV_2	2.20	2.62	IX_2	6.45	7.41
IV_3	2.08	3.02	IX_3	4.76	5.12
IV_4	2.61	0.79	IX_4	4.87	5.36
V_1	2.90	3.78	普通 Quebracho	2.19	4.20
V_2	2.35	2.90	亞硫酸化 Quebracho	4.89	7.22
V_3	2.30	3.57	Mng B	2.68	3.22
V_4	2.03	3.00	Mng B'	2.83	2.94

(四) 單寧膠質之鹽析性

單寧溶液加鹽後，殘留單寧量及鹽析除去單寧之量，對全單寧之百分率，列於第五表中。

第五表　栲樹單寧精亞硫酸化對於鹽析性之影響

試驗號數	100c.c. 0.4% 單寧溶液食鹽加入量				食鹽加入量		
	0 g	11 g	22 g	33 g	11 g	22 g	33 g
	不鹽析單寧之量				鹽析單寧量對於全單寧量之百分率%		
Mng A	63.7	36.0	25.3	1.33	43.6	60.3	79.1
I_1	25.7	18.3	13.7	9.8	28.8	46.9	61.8
I_2	25.4	19.5	14.5	11.1	23.3	43.1	56.4
I_3	23.6	17.1	13.2	8.7	27.3	43.8	63.2
I_4	24.7	19.1	15.0	10.3	22.8	39.1	58.4
II_1	30.2	21.5	15.5	11.6	28.9	48.8	61.7
II_2	29.7	21.1	16.8	12.3	28.9	43.3	58.7
II_3	30.3	24.9	19.2	16.4	17.9	36.8	45.8
II_4	29.4	24.5	18.4	15.3	16.8	37.5	48.1
III_1	26.4	19.5	13.6	7.7	26.3	48.4	70.9
III_2	27.1	20.6	13.6	9.0	24.1	50.0	66.7
III_3	26.8	22.0	16.5	11.8	17.8	38.6	55.9
III_4	24.5	20.9	16.1	11.7	14.6	34.4	52.1

試驗號數	100c.c. 0.4% 單寧溶液食鹽加入量				食鹽加入量		
	0 g	11 g	22 g	33 g	11 g	22 g	33 g
	不鹽析單寧之量				鹽析單寧量對於全單寧量之百分率%		
IV$_1$	37.3	19.8	13.5	9.4	46.9	63.8	74.8
IV$_2$	37.6	21.6	15.9	12.9	42.6	57.8	65.7
IV$_3$	38.1	23.8	16.2	13.1	37.6	57.4	65.7
IV$_4$	38.0	26.5	19.4	15.2	30.3	49.0	60.1
V$_1$	22.7	13.0	7.7	4.8	42.9	66.2	78.9
V$_2$	25.3	11.1	7.4	4.2	56.2	70.7	83.6
V$_3$	25.5	15.3	9.9	6.2	39.9	61.0	75.6
V$_4$	25.7	17.5	11.8	7.7	31.9	53.9	70.2
VI$_1$	17.6	6.7	3.9	2.3	62.1	77.6	87.0
VI$_2$	21.2	8.2	5.0	3.0	60.3	76.6	85.9
VI$_3$	21.8	10.8	6.4	3.5	50.5	70.8	83.9
VI$_4$	22.7	12.4	7.4	4.8	45.4	67.8	78.7
VIII$_1$	37.4	20.3	15.2	11.8	45.8	59.3	68.4
VIII$_2$	39.2	24.8	18.8	14.1	36.7	52.0	64.1
VIII$_3$	38.6	26.2	21.0	15.5	32.1	45.7	59.8
VIII$_4$	38.3	21.6	17.2	13.5	23.8	39.2	52.4
IX$_1$	34.7	18.3	13.3	8.8	48.6	62.4	75.2
IX$_2$	36.5	20.7	14.9	10.3	43.2	59.2	71.9
IX$_3$	36.4	26.7	19.9	14.3	26.7	45.4	60.6
IX$_4$	36.0	28.3	21.1	16.9	21.5	41.5	53.2
普通 Quebracho	51.2	35.2	20.2	8.1	31.3	60.6	84.1
亞硫酸化 Quebracho	64.3	50.6	41.9	18.6	21.3	34.9	71.1
Mng B	65.7	45.6	32.6	21.7	30.6	50.4	66.9
Mng B'	24.3	15.9	9.7	6.2	34.6	60.0	74.6

（五） 亞硫酸化後 pH 值之變化

pH 值之變化，列於第六表中：

第六表　亞硫酸化單寧精之 pH 值

試驗號數	單寧含量 %				試驗號數	單寧含量 %			
	4	2	1	0.5		4	2	1	0.5
	20°C 時各濃度之 pH 值					20°C 時各濃度之 pH 值			
Mng A	5.07	5.07	5.13	5.19					
I$_1$	5.61	5.61	5.71	5.81	II$_1$	5.21	5.41	5.41	5.43
I$_2$	5.81	5.91	5.94	5.94	II$_2$	5.41	5.42	5.51	5.54
I$_3$	6.25	6.25	6.30	6.30	II$_3$	5.91	5.99	6.01	6.01
I$_4$	6.30	6.30	6.55	6.60	II$_4$	6.02	6.02	6.04	6.20

試驗號數	單寧含量 %				試驗號數	單寧含量 %			
	4	2	1	0.5		4	2	1	0.5
	20°C 時各濃度之 pH 值					20°C 時各濃度之 pH 值			
Ⅲ$_1$	5.13	5.23	5.33	5.45	Ⅵ$_3$	5.42	5.53	5.55	5.73
Ⅲ$_2$	5.33	5-53	5.58	5.64	Ⅵ$_4$	5.53	5.63	5.73	5.78
Ⅲ$_3$	5.78	5.81	5.86	5.80	Ⅷ$_1$	4.71	4.81	5.01	5.21
Ⅲ$_4$	5.95	5.86	5.86	5.86	Ⅷ$_2$	4.91	5.11	5.18	5.31
Ⅳ$_1$	5.17	5.43	5.44	5.45	Ⅷ$_3$	5.14	5.14	5.28	5.41
Ⅳ$_2$	5.43	5.53	5.54	5.64	Ⅷ$_4$	5.22	5.22	5.42	5.42
Ⅳ$_3$	5.76	5.76	5.76	5.76	Ⅸ$_1$	4.69	4.89	4.99	5.39
Ⅳ$_4$	6.04	6.04	6.04	6.04	Ⅸ$_2$	4.89	4.89	5.09	5.19
Ⅴ$_1$	5.05	5.12	5.25	5.40	Ⅸ$_3$	4.58	4.90	4.94	5.10
Ⅴ$_2$	5.30	5.40	5.50	5.54	Ⅸ$_4$	4.80	4.80	5.00	5.04
Ⅴ$_3$	5.60	5.76	5.78	5.86	普通 Quebracho	4.81	4.81	4.86	4.91
Ⅴ$_4$	5.90	5 98	6.03	6.03	亞硫酸化 Quebracho	5.83	5.91	6.10	6.40
Ⅵ$_1$	4.66	4.76	4.96	5.06	Mng B	4.71	4.81	4.86	4.96
Ⅵ$_2$	4.96	4.96	5.08	5.08	Mng B'	4.88	5.06	5.06	5.06

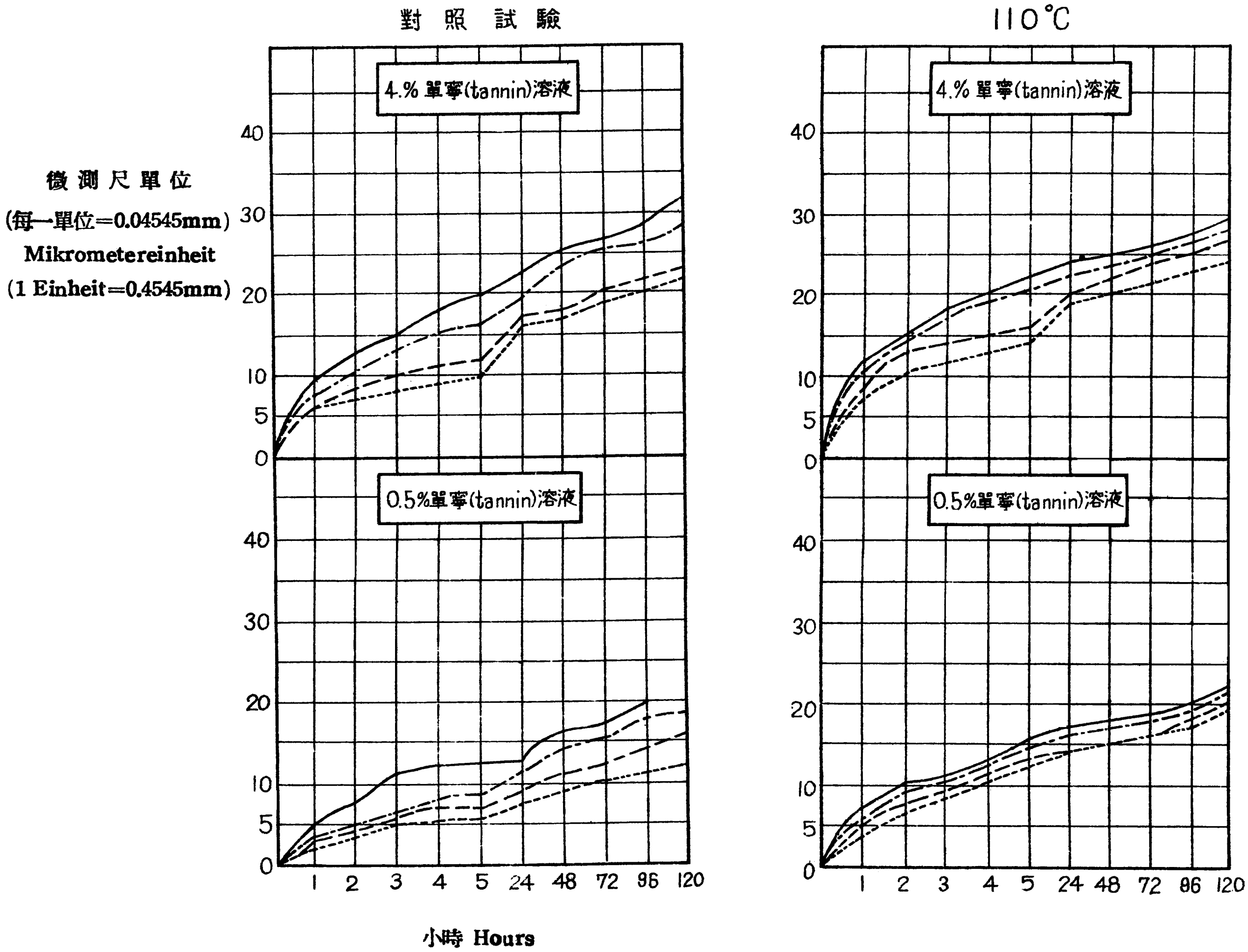
(六) 單寧對於生皮之浸透速度

單寧對生皮浸透速度之測定結果，載於第二圖中，縱軸表示微量器數值，橫軸表示浸漬時數。茲再將生皮投入以前單寧液之 pH 值及浸漬 120 小時後之 pH 值，列於第七表中。

第七表 單寧原液與生皮浸漬 120 小時後 pH 值之比較表

試驗號數	4% 單寧溶液		0.5% 單寧溶液	
	原液 pH 值	終點 pH 值	原液 pH 值	終點 pH 值
Mng A	5.07	5.19	5.67	5.87
Ⅰ$_1$	5.61	5.81	6.39	6.44
Ⅰ$_2$	5.81	5.94	6.53	6.09
Ⅰ$_3$	6.25	6.30	6.39	6.69
Ⅰ$_4$	6.30	6.60	6.41	6.66
Ⅱ$_1$	5.21	5.43	5.51	5.80
Ⅱ$_2$	5.41	5.54	5.52	6.02
Ⅱ$_3$	5.91	6.01	6.39	6.65
Ⅱ$_4$	6.02	6.20	6.31	6.51
Ⅲ$_1$	5.13	5.45	6.13	6.48
Ⅲ$_2$	5.33	5.64	6.34	6.64
Ⅲ$_3$	5.78	5.80	6.19	6.62
Ⅲ$_4$	5.95	5.86	6.67	6.67
Ⅳ$_1$	5.17	5.45	5.91	5.91
Ⅳ$_2$	5.43	5.64	6.03	6.43

〔圖二〕各種硫化條件下亞硫酸化栲皮



———— 亞硫酸化 Quebracho 單寧精 Sulfitierte Quebracho

— — — 普通 Quebracho 單寧精 Gewöhnlche Quebracho

- - - - 122°C 煮沸栲樹單寧精 Bei 122°C gekocht. Mangrovenextrakt

-·-·-·- 無處理栲樹單寧精 Unbehandelt Mangrovenextrakt

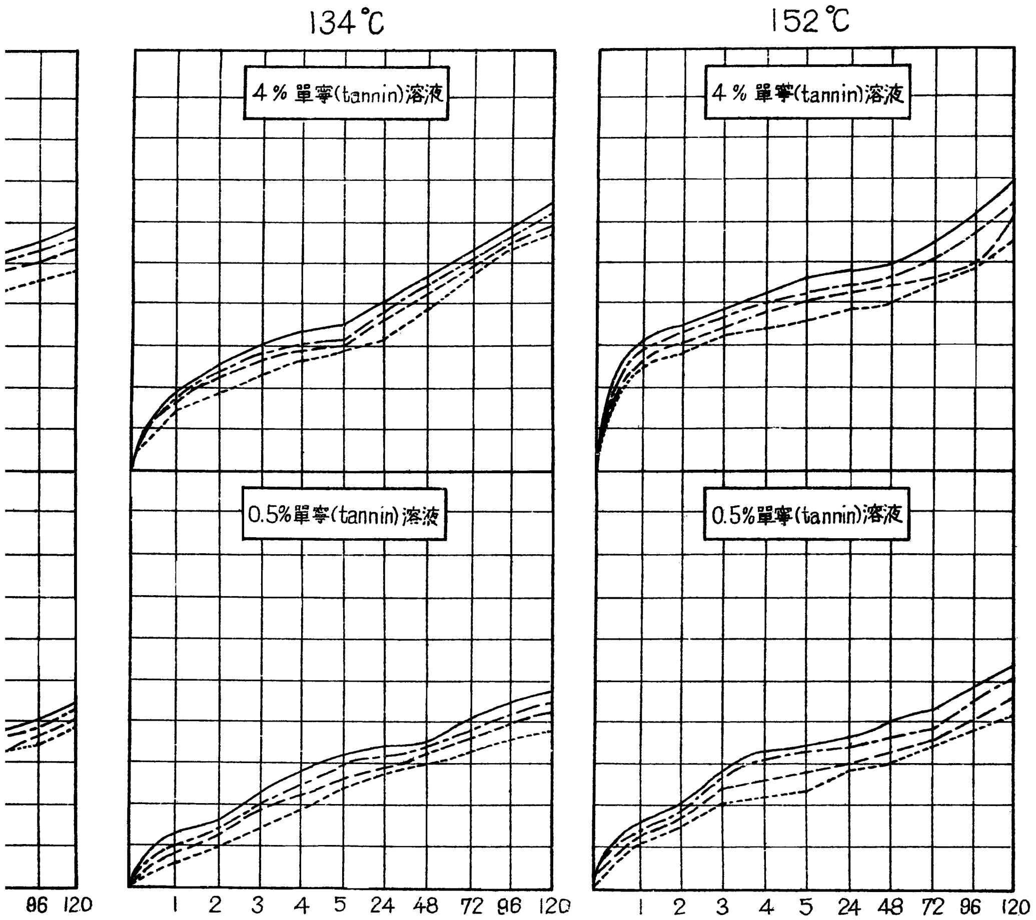
———— 以 SO₂

— — — 以 SO₂

- - - - 以 SO₂

- - - - - - 以 SO₂

化栲皮單寧精之單寧透入豬皮之速度



以 SO_2 計算對乾物以 0.5% 加入 Na_2SO_3 · 0.5% Zusatz von Na_2SO_3 als SO_2 bezogen auf Trockenextrakt

以 SO_2 計算對乾物以 1.0% 加入 Na_2SO_3 · 1.0% Zusatz von Na_2SO_3 als SO_2

以 SO_2 計算對乾物以 1.5% 加入 Na_2SO_3 · 1.5% Zusatz von Na_2SO_3 als SO_2

以 SO_2 計算對乾物以 2.0% 加入 Na_2SO_3 · 2.5% Zusatz von Na_2SO_3 als SO_2

試驗號數	4% 單寧溶液		0.5% 單寧溶液	
	原液 pH 值	終點 pH 值	原液 pH 值	終點 pH 值
Ⅳ3	5.76	5.76	6.38	6.44
Ⅳ4	6.04	6.04	6.34	6.59
Ⅴ1	5.04	5.40	5.95	5.95
Ⅴ2	5.30	5.54	6.17	6.07
Ⅴ3	5.60	5.86	6.07	6.34
Ⅴ4	5.90	6.03	6.29	6.49
Ⅵ1	4.66	5.06	6.13	6.09
Ⅵ2	4.96	5.08	6.13	6.23
Ⅵ3	5.42	5.73	6.34	6.54
Ⅵ4	5.53	5.78	6.69	6.64
Ⅷ1	4.71	5.21	5.33	5.98
Ⅷ2	4.91	5.31	5.73	6.23
Ⅷ3	5.14	5.41	6.20	6.02
Ⅷ4	5.22	5.42	6.21	6.23
Ⅸ1	4.69	5.39	5.49	5.69
Ⅸ2	4.89	5.19	5.69	5.69
Ⅸ3	4.58	5.10	5.34	5.96
Ⅸ4	4.80	5.04	5.35	6.08
Mng B'	4.88	5.06	5.45	5.85

IV. 討　　論

(一) 亞硫酸化對於單寧含量之變化

就第二表觀之，Na_2SO_3 之有效 SO_2 用量，爲單寧精乾物之 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% 及溫度在 100°−134°C 時，單寧之含量隨不溶成分之減少而增加。但在此限度內，對於反應溫度及使用藥量則無明顯關係。迄溫度至 145°C 時，除 Na_2SO_3 使用量最小者外，不溶成分減少，單寧含量亦減少，若使用藥量減少，則不但單寧含量減少，不溶成分且隨之增大。溫度達 160°C 時，單寧精多變爲泥板狀，更甚者則變爲焦狀不溶性固體。

就 Na_2SO_3 及 $NaHSO_3$ 二種亞硫酸鹽單獨使用結果觀之，對於使不溶成分溶解及單寧含量增加之效果以前者爲佳。若以其有效 SO_2 相等量混用時，則其效果與單用 Na_2SO_3 時無何差異。

將單寧精單獨加熱至 122°C 則不溶成分及可溶性非單寧增加，單寧成分減少 7%。

由上述結果論之，亞硫酸鹽之加用，對於不溶成分及不溶性單寧之溶化有顯著效果。

就單寧含量之增減論之，則亞硫酸化最適條件如下，即反應溫度在 100°−134°C 間，SO_2 使用量爲單寧精乾物之 0.5−2.0%。

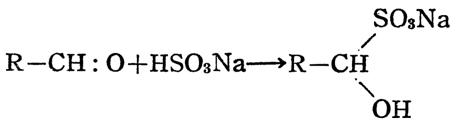
普通製造最佳之亞硫酸化栲樹單寧精，其不溶成分之減少不能超過 7−8%,但普通 Quebra-

cho 單寧精則可減少約 27%。故一般人施行亞硫酸化之第一目的使不溶性變為可溶性，對於栲樹單寧精似無大意義。

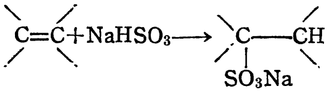
（二） 各種形態硫黃之分布情形

據 1931 年 BERGMANN 及 POJARLIEFF 二氏[4] 研究對於有機物與重亞硫酸鹽反應結合之狀況，乃如下列情形（表示 Quebracho 單寧精亞硫酸化之反應過程及分子構造式）：

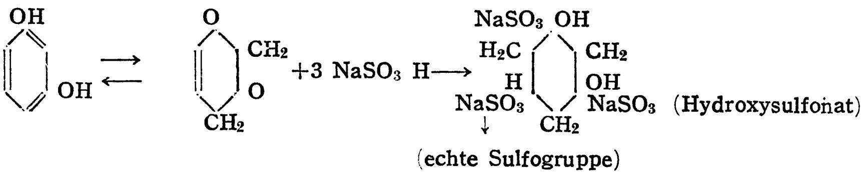
(1) 醛 (Aldehyde) 質鏈上之結合



(2) 炭原子二重結合部分之添加



(3) 與酚 (Phenol) 之結合



(4) 與單寧精之結合

$$R-OH+NaHSO_3 \longrightarrow ROSO_2Na+H_2O$$

根據以上說明，TURLEY, SOMMERVILLE 及 CRONIN 三氏[12] 將亞硫酸化 Quebracho 單寧精之硫黃分布狀態，假定下列數種情形，而行定量試驗。

(1) 遊離亞硫酸鹽

(2) 未反應殘留亞硫酸鹽

(3) 硫酸鹽

(4) 與 Quebracho 單寧及非單寧結合之亞硫酸鹽化合物

a. 脂 (Ester) 型之 Quebracho 重亞硫酸鹽化合物。

b. 羥基磺酸 (Hydroxysulfonsäure)

c. 單寧中之眞性磺酸

d. 非單寧中之眞性磺酸

e. 能產生 H_2S 之 Quebracho 硫黃化合物

作者假定亞硫酸化栲樹單寧精之硫黃分布狀態如下表：

全硫黃
- 成無機物存在於單寧精內
  1. 遊離 SO_2
  2. 殘留未反應亞硫酸鹽
  3. 硫酸鹽
- 與有機物結合之硫黃——與單寧及可溶性非單寧結合之硫黃。

第六表表示各硫黃之實際分布情形。

單用 Na_2SO_3 處理之單寧精，實際分析結果全硫黃之含量，常較由加用亞硫酸鹽量而算得之理論值爲高，此因無處理單寧精本來即含有約 0.3% 之 SO_2，若將實測值減去此數 (0.3%) 則反較理論值爲低，尤其在使用 $NaHSO_3$ 時更明顯。

使用藥量及反應溫度，對於遊離 SO_2 及亞硫酸鹽 SO_2 無一定增減傾向。普通遊離 SO_2 量爲 0.01—0.10%，亞硫酸鹽 SO_2 爲 0.03—0.1% 左右。

TURLEY, SOMMERVILLE 及 CRONIN 三氏[12] 檢討十數種亞硫酸化 Quebracho 之遊離 SO_2 及成重亞硫酸鹽型之硫黃分布狀態，稱亞硫酸化之程度（即 $NaHSO_3$ 使用量）與硫黃分布狀態不成平行關係。作者以亞硫酸鹽處理栲樹單寧精亦有同樣之情形；此爲一種頗複雜而有興趣之現象。

硫酸鹽之含量，隨使用藥量而平行增加，溫度在 100°—152°C 間之影響不明顯，硫酸鹽之含量皆成定値。

無機硫黃之存在，多成硫酸鹽狀態，遊離 SO_2 及亞硫酸鹽含量甚微。故無機硫黃可謂隨使用藥量而平行增加，在 100°—152°C 時，溫度之高低則無明顯影響。

單寧精結合之硫黃絕對量與使用藥量成比例關係，反應溫度高時，結合量略爲增加，但無明顯影響。故以單寧結合之硫黃量多少而判斷亞硫酸化效果時，則栲樹單寧精之亞硫酸化效果，溫度影響小，使用藥量影響較大。

（三） 單寧精含糖量之增減

就第四表觀之，單獨使用 Na_2SO_3 時，糖分及還原性糖分隨亞硫酸化而增加，亞硫酸化程度低者增加大。藥量多，溫度高，糖分反有減少傾向。在 134°C 以上，全糖分較無處理單寧精少。還原糖對於無處理單寧精之減少界限溫度及藥量較全糖分爲高。

單獨使用 $NaHSO_3$ 亞硫酸化時，全糖分及還原糖分之增加量較大於單用 Na_2SO_3 者。若以 $NaSO_3$ 及 $NaHSO_3$ 之有效 SO_2 等量混合使用，則糖分之增加量在二者單獨使用增加量之間。

就亞硫酸化 Quebracho 單寧精觀之，糖分亦有明顯增加。與本試驗結果符合。

（四） 單寧膠質之鹽析性

就第五表可見亞硫酸化條件在一定限界內，單寧膠質之鹽析性小，即反應溫度在 100°—122°C 時，藥量及溫度增加，則鹽析性成反比例減少。但在 134°C 以上時，則較無處理者鹽析性爲大，藥量增加與鹽析性減少成平行關係，即藥量愈增則鹽析性愈減。

160°C 時鹽析性最大，無論藥量多少，單寧精皆成不溶性泥板狀固體。

STIASNG 及 ORTH 二氏在常壓 100°C 左右用 10-100% 之 $NaHSO_3$ 處理 Quebracho 乾物，加熱 8 小時及 72 小時，結果鹽析性與亞硫酸化程度成反比例關係。

STIASNY 氏於 1924 年[6]，又在常壓 100°C 左右，以 10-15% 之亞硫酸鹽處理 Quebracho 單寧精乾物，亦得同樣結果。作者於本試驗使用藥量增加，單寧膠質之鹽析性減少，亦得一致結果；然有時反應溫度高或低時，其鹽析性反較無處理單寧精爲大，即分散度變低。

$NaHSO_3$ 及 Na_2SO_3 單獨使用時，前者之鹽析性較小。又不加藥而加熱至 122°C 時，其鹽析性較無處理單寧精爲小。

（五） pH 值之變化

使用 Na_2SO_3 之單寧精，其 pH 值均較無處理單寧精爲高，藥量多則 pH 值更高。溫度增高則 pH 值略呈低下傾向。單用 $NaHSO_3$ 處理者之 pH 值較無處理者低下。遊離 SO_2 及亞硫酸鹽 SO_2 之量與 pH 值無明顯關係。

（六） 單寧對於生皮之浸透速度

由第二圖及第五表，可知鹽析性與浸透力有一致趨向，即鹽析性小時，膠質粒子小，分散度高，故浸透速度大。

皮片初浸漬 5 小時者，就 110°C 及 134°C 二組試驗結果觀之，鹽析性與浸透力一致，而 110°C 較 134°C 浸透速度大，但 120 小時後，134°C 之單寧，對生皮浸透距離反較 110°C 者大。

無處理單寧精浸透速度最小，即亞硫酸化單寧精之浸透力較速。但單寧膠質之鹽析性與對於生皮之浸透力並不成完全一致之關係。作者認爲單寧對於生皮之浸透力，不但與單寧膠質化學的性質有關，亦與單寧化學構造本質的差異及變化有相當關係。此點就不溶性 Quebracho 單寧精及無處理栲樹單寧精之鹽析性與浸透力比較之，即可明瞭。

V. 結　　論

本試驗目的在測定亞硫酸化 (Sulfitierung) 對於栲樹單寧精 (Mangrovenextrakt) 製鞣化學性質之影響。尤注重於亞硫酸化時，亞硫酸鹽之用量與起反應時溫度之高低，對於單寧精單寧含量，硫黃分布狀態，含糖量，單寧之鹽析性，pH 值及單寧對於生皮之浸透速度等性質之關係。茲將試驗結果要點列下：

(1) 栲樹單寧精含有不易溶解之物，亞硫酸化後，可使變爲易溶解物，且可使其一部份轉變爲單寧，而增加其單寧含量。亞硫酸鹽之使用適量，爲乾燥單寧精之 0.5-2.0%（以 Na_2SO_3 中有效 SO_2 之含有量與乾燥單寧精之比例計算。）反應時溫度以 100°-134°C 爲最適（第二表）。

(2) 亞硫酸化時與單寧精結合之硫黃量，隨所用 SO_2 量而增加，對於反應溫度高時似有略增

加傾向，但無顯著之關係。至於遊離 SO_2 及弱結合亞硫酸鹽分布狀態，與使用 SO_2 量及反應温度似均無關係（第三表）。

(3) 以含糖量論，亞硫酸化後顯有增加。且硫化作用程度愈緩時，其增加愈大。但若使用 SO_2 量及反應温度增加時，則轉減少。當反應温度達 134°C 以上時，其含糖量反較無處理之單寧精爲少。至於還原糖之減少量較全糖分爲少，其使用 SO_2 與反應温度之減少界限，亦均較全糖分爲高（第四表）。

(4) 以單寧之鹽析性論，當反應温度於 100°–122°C 時，隨 SO_2 量與温度之增加而減少。但達 134°C 以上時，反較無處理單寧精爲大。達 160°C 時則不論 SO_2 量如何，皆呈固化。然一般而論，鹽析性隨使用 SO_2 量之增加而減少（第五表）。

(5) pH 值於使用 Na_2SO_3 時，隨藥量之增加而昇高，隨反應温度之上昇而稍有低降之傾向。pH 值與遊離 SO_2 量及亞硫酸鹽量之關係不甚明顯（第六表）。

(6) 單寧之生皮浸透速度，在任何情形下均較無處理抽出物爲速，而與其鹽析性成不規則之比例，此不僅係單寧膠質化學上之特性，似亦與單寧自身化學構造上本質之差異或變化，有重大關係（第二圖及第五表）。

参 考 文 献

1) U. S. Pat. No. 178919 & 193443. 1876. FOLEY, J. PAWLOWITSCH, P.:—Die Gerbextrakte, 1929, s. 86

2) D. R. P. Nr. 4178 & 4179, 1378. MITSCHERLICH, A. GRASSMANN, W.:—Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfab. Bd. II/2, 1939. s. 739

3) D. R. P. Nr. 91603 & 167095, 1897. LEDETIT, DOLLFUSS & GANSSER, ULLMANN:—Enzyklopädie d. tech. Chem. 2-te Aufl. Bd. V, 1930. s. 976

4) BERGMANN, M. & G. POJARLIEFF:—Collegium. 1931 (239-243). Die Gerber. 1031 Nr. 1347.

5) SCHIFFKORN, K.:—Collegium 1915. s. 101.

6) STIASNY, E. & F. ORTH:—Collegium 1024 (23, 50, 88 ff.)

7) PAWLOWITSCH, P.:—Collegium 1923 (277 u. 313 ff.)

8) KRASUCHIN, M. & L. LEWANIDOW:—Ber. Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Lederind. Moskau, 1938, Nr. 10 154, ref. n. Collegium 1941, 108.

9) JAKIMOW, P.:—BERGMANN Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfab. Bd. II/1 1931. s. 346.

10) BERGMANN, M.:—Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfab. II/1 1931 (178-185).

11) I. S. L. T. C.:—Official Methods of Analysis. 1938 (25-27).

12) TURLEY, H. G., I. C. SOMMERVILLE & F. P. CRONIN:—J. A. L. C. A. 1941 (255-259, 329-337, 338-346).

13) STIASNY, E.:—Collegium 1925 s. 144.

14) WILSON, J. A.:—The Chemistry of Leather Manufacture. Vol. I, 1928 p. 90.

Ueber den Einfluss der Sulfitierung auf die gerbereichemischen Eigenschaften des Mangrovenextraktes

Zusammenfassung

von YUUKITI SAKIMOTO

Nach der Tabelle 3 angegebenen Sulfitierungsbedingungen habe ich das Sulfitieren von Mangrovenextrakte untersucht. Besonders wurden die Wirkung von der benützten Sulfitmenge und der Reaktionstemperatur beim Sulfitieren über den Gehalt an Gerbstoff des Extraktes, die Verteilung des Schwefels als schweflige Säure im Extrakt, den Zuckergehalt, die Aussalzbarkeit des Gerbstoffes, den pH-Wert des Extraktes und die Diffusionsgeschwindigkeit von Gerbstoff in die Blösse festgestellt. Die erhaltenen Hauptergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden.

1. Die Sulfitierung dient zur Lösung der unlöslichen Gerbstoffe. Dabei ist das Optimum für die verwendete dem Na-Sulfit entsprechende SO_2-Menge 0.5–2.0% auf dem Trockenextrakt und die optimale Temperatur liegt zwischen 100° und 135°C (Tabelle 5).

2. Besteht eine Parallelismus zwischen die durch Sulfitierung an Extraktstoffe gebundene Schwefelmenge in SO_2. Mit zunehmender Temperatur etwas nimmt die an Extraktstoffe gebundenem Schwefel zu. Demnach hängt die Wirkung des Sulfitierens des Mangrovenxtraktes mehr von Sulfitzusatzmenge als von Reaktionstemperatur. Die Menge von freier schwefligen Säure und Sulfit im Extrakt sind unabhängig von Temperatur und Zusatzmenge des Sulfites (Tabelle 6).

3. Die Zahren in Tabelle 7 zeigen, dass durch das Sulfitieren der Zuckergehalt vermehrt wird aber diese Vermehrung mit verstärkerem Sulfitierungsgrad d. h. mit wachsendem Sulfitzusatze und steigender Temperatur nimmt ab. Ueber 134°C der Gesamtzuckergehalt als der von unbehandelter ursprünglichen Extrakt verringert. Bei Gehaltsveränderung des reduzierten Zuckers sind die Grenzenzusatzmenge des Sulfites und Grenzentemperatur von Abnahme des Zuckergehalteshöher als be Gehaltsveränderung des Gesamtzuckers.

4. Bei Sulfitierungstemperatur von bis 100 zu 120 C zeigt sich mit zunehmender Sulfitierung (d.h. Sulfitmeng und Temperatur) eine abnehmende Aussalzbarkeit bei der fraktionierten Aussalzung. Schliesslich bei Temperatur von 160°C werden die. Extrakte schlammaritig bzw. koksartig fest trotz des Zusatzes von Sulfit. Aber je grösser die Sulfitmenge, desto grösssr die Aussalzbarkeit.

5. Bei der mit $Na_2 SO_3$ behandelten Extrakten erfolkt eine allmähliche Erhöhung der pH-Werte von Extrakte mit wachsendem Sulfitzusatze, aber mit steigender Temperatur umgekehrt. Kein deutliches Verhältnis gibt es zwischen dem pH-Wert des Extraktes und dem Gehalt an freier SO_2 und Sulfit von Extrakt (Tabelle 6 u. 9).

6. Im allgemeinen steht die Diffusionsvermögen des Gerbstoffes in die Blösse zur Aussalzbarkeit d.h. dem Dispersitätsgrad des Gerbstoffteilchens in Verhältnis. Bei allen sulfitierten Extrakte ist die Geschwindigkeit grösser als bei unbehandeltem ursprünglichen Extrakt. Aber scheint mir, als die Diffusionsgeschwindigkeit nicht nur von kolloidchemischen Eigenschaften des Gerbstoffes sondern auch von chemischer strukturellen Unterschied bzw. Veränderung des Gerbstoffmoleküls abhängig wäre (Abb. 2 u. Tabelle 8).